

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-261743

(43)Date of publication of application : 19.09.2003

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
B32B 15/08
C08J 5/24
C08L 79/00
H05K 1/03

(21)Application number : 2002-065735

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 11.03.2002

(72)Inventor : ISHII KENJI
YAMAZAKI KATSUTOSHI
HIRAMATSU MASAO
MIYAMOTO MAKOTO

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION FOR LAMINATED BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermosetting resin composition useful as a printed circuit board material having excellent moldability, flexibility, heat-resistance, etc., as well as dielectric characteristics and provide a laminated board and a printed circuit board produced by using the composition.

SOLUTION: The thermosetting resin composition contains a cyanate of a polyphenylene ether oligomer having cyanate groups on both terminals and having a number-average molecular weight of 700-3,000. The invention further provides a laminated board and a printed circuit board produced by using the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-261743

(P2003-261743A)

(43) 公開日 平成15年9月19日 (2003.9.19)

(51) Int. CL ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A 4 F 0 7 2
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	J 4 F 1 0 0
C 0 8 J 5/24	C E Z	C 0 8 J 5/24	C E Z 4 J 0 0 2
C 0 8 L 79/00		C 0 8 L 79/00	Z
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 H
審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-65735(P2002-65735)

(22) 出願日 平成14年3月11日 (2002.3.11)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 石井 賢治

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 山崎 克敏

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(74) 代理人 100117891

弁理士 永井 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層板用熱硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 プリント配線板材料において、誘電特性に優れ、さらに成形性、可撓性、耐熱性等にも優れた熱硬化性樹脂組成物及びこれを用いた積層板、プリント配線板を提供すること。

【構成】 数平均分子量が700~3,000の両末端にシアネート基を有するポリフェニレンエーテルオリゴマーのシアネート体を含むことを特徴とする熱硬化性樹脂組成物、及びこれを用いた積層板、プリント配線板。

(2)

特開2003-261743

1

2

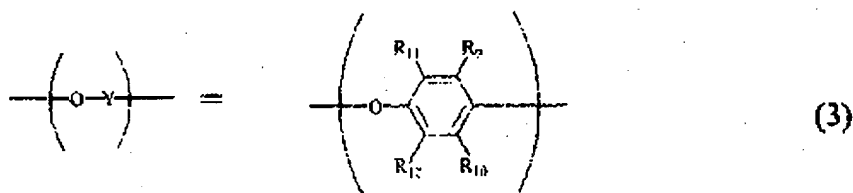
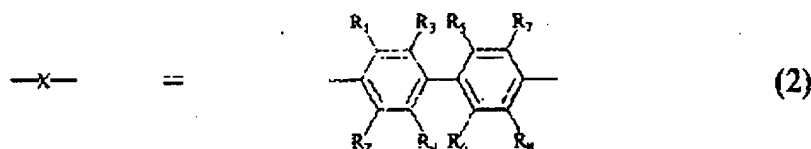
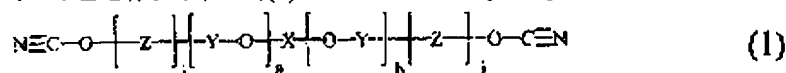
【特許請求の範囲】

【請求項1】 構成材料として、数平均分子量が700～3,0

00の両末端にシアネート基を有する構造式(1)で表され *

* するポリフェニレンエーテルオリゴマーのシアネート体を
含有することを特徴とする積層板用樹脂組成物。

【化1】

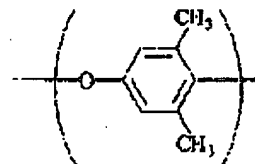
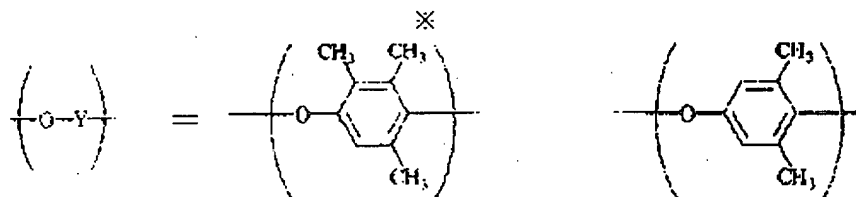


(式中、-X-は構造式(2)で示され、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^0 は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。-(O-Y)-は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。 R^0 、 R^{10} は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 R^{11} 、 R^{12} は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子を含むこともある。a、bは、少なくともいずれか一方が0でない、0～30の整数を示す。iは、それぞれ独立に0または1の整数を示す。)

※【請求項2】 構成材料として、数平均分子量が700～3,000の両末端にシアネート基を有する構造式(1)で表されるポリフェニレンエーテルオリゴマーのシアネート体、及び他のシアネートエステル樹脂、エポキシ樹脂を含有することを特徴とする積層板用樹脂組成物。

【請求項3】 上記構成材料の構造式(1)で表される両末端にシアネート基を有するポリフェニレンエーテルオリゴマーのシアネート体において、-X-で表される構造式(2)の少なくとも R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^0 がメチル基であり、あるいは、さらに R^1 、 R^2 、 R^0 のうち1つ以上がメチル基であり、-(O-Y)-が構造式(4)、あるいは構造式(5)、あるいは構造式(4)と構造式(5)がランダムに配列した構造を有することを特徴とする請求項1記載の積層板用樹脂組成物。

【化2】



【請求項4】 請求項1、2、3に記載の両末端にシアネート基を有するポリフェニレンエーテルオリゴマーのシア

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なシアネート樹脂

(3)

特開2003-261743

3

4

信頼性が要求されるプリント配線板に有用な、熱硬化性樹脂組成物である。

【0002】

【従来の技術】近年、通信やコンピューター等の進歩に伴い高周波化が進んでおり、信号伝達速度の向上を目的として、プリント配線板に対して低誘電特性化が要求されている。この要求に対応するために、誘電特性に優れたふっ素樹脂や通常ポリフェニレンエーテルなどの、熱可塑性樹脂が用いられているが、作業性、成形性、耐熱性等に問題がある。ワニスにするときの溶剤が限定されること、溶融粘度が高く高多層化できず、成型時に高温、高圧が必要であることなどである。

【0003】一方熱硬化樹脂としては、ポリフェニレンエーテル変性エポキシ樹脂、熱硬化型ポリフェニレンエーテルなどがあげられるが、上記の熱可塑性樹脂と同様の問題が残っていた。また、誘電特性、成形性の良好な熱硬化性樹脂としてシアネートエステル樹脂が知られているが、シアネートエステル樹脂は単独では硬化物が硬すぎて脆く、接着性、耐半田性に問題がある。そこで、エポキシ樹脂と併用することでこれらの欠点のある程度カバーできるが、これまでのシアネートエステル樹脂とエポキシ樹脂との併用では、ますます厳しくなる低誘電*

*特性化の要求への対応と可撓性の両立が困難であった。

【0004】

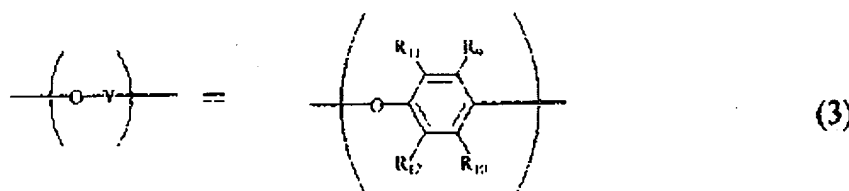
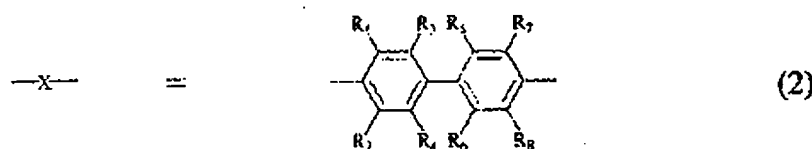
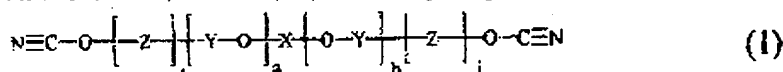
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、プリント配線板材料において、これまでの優れた成形性、耐熱性等の特性を下げることなく、ますます厳しくなる低誘電特性化の要求に対応し、可撓性を兼ね備えた熱硬化性樹脂組成物、およびこれを用いた積層板、プリント配線板を提供することである。

【0005】

10 【課題を解決するための手段】本発明は、成形性、耐熱性に優れ、低誘電特性化と可撓性の両立を目指し鋭意検討した結果、構造式(1)で表される両末端にシアネート基を有するポリフェニレンエーテルオリゴマーのシアネート体を、積層板用樹脂組成物の構成材料として使用することで、上記目的を満たすことを見出し、本発明を完成するに至った。

20 【0006】即ち、本発明の請求項1に係わる積層板用樹脂組成物は、構成材料として、以下の構造式(1)で表される数平均分子量が700~3,000の両末端にシアネート基を有するポリフェニレンエーテルオリゴマーのシアネート体を含むことを特徴とする。

【化3】



(式中、-X-は構造式(2)で示され、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は、同一または異なってよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰は、同一または異なってよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。-(O-Y)-は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R⁹、R¹⁰は、同一または

40 炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子を含むこともある。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0~30の整数を示す。iは、それぞれ独立に0または1の整数を示す。)

【0007】本発明の請求項2に係わる積層板用樹脂組成物は、構成材料として、数平均分子量が700~3,000の両末端にシアネート基を有する構造式(1)で表されるポ

(4)

特開2003-261743

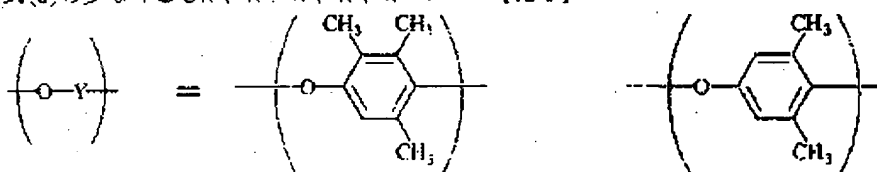
5

6

【0008】本発明の請求項3に係わる積層板用樹脂組成物は、請求項1記載の積層板用樹脂組成物において、構造式(1)で表される両末端にシアネート基を有するポリフェニレンエーテルオリゴマーのシアネート体の-X-で表される構造式(2)の少なくともR¹、R²、R³、R⁴、R⁵ *

*がメチル基であり、あるいは、さらにR¹、R²、R³のうち1つ以上がメチル基であり、-(O-Y)-が構造式(4)、あるいは構造式(5)、あるいは構造式(4)と構造式(5)がランダムに配列した構造を有することを特徴とする。

【化4】



(4)

(5)

【0009】本発明の積層板用樹脂組成物は両末端にシアネート基を有するポリフェニレンエーテルオリゴマーのシアネート体を含む。

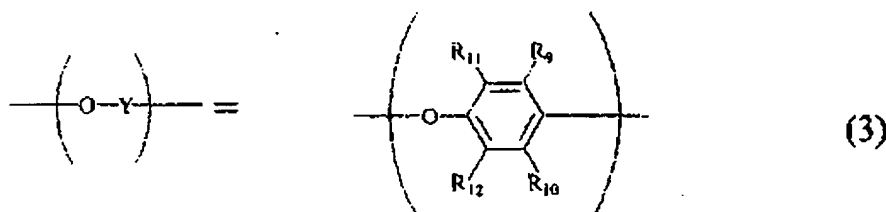
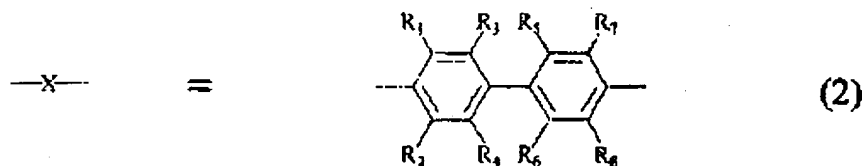
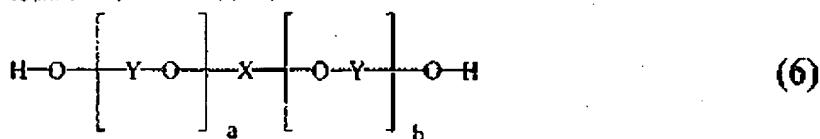
【0010】上記積層板用樹脂組成物は、両末端にシアネート基を有するポリフェニレンエーテルオリゴマーのシアネート体を含むことで、低誘電特性で可塑性に優れ、且つ樹脂組成物の熔融粘度を小さくすることができる。上記樹脂組成物の熔融粘度が小さいと、積層成形の際に樹脂の埋め込み性がよく、ボイドの発生が無く成形性が良好となる。

*ネート基を有する構造式(1)で表されるポリフェニレンエーテルオリゴマーのシアネート体(以下、2官能OPE-2CNと記す)について説明する。

【0012】上述の2官能OPE-2CNは、2価のフェノールと1価のフェノールとを酸化共重合して得られる構造式(6)で表されるポリフェニレンエーテルオリゴマー体(以下、2官能OPEと記す)を、クロロシアン、ブロモシアン等のハロゲン化シアンと、塩基の存在下、脱ハロゲン化水素反応させることにより得られる。

【化5】

【0011】本発明に特徴的に用いられる両末端にシア*



【0013】構造式(6)で表される2官能OPEとは、-X-が構造式(2)で表され、-(O-Y)-が構造式(3)で定義される

く、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵は、同一ま

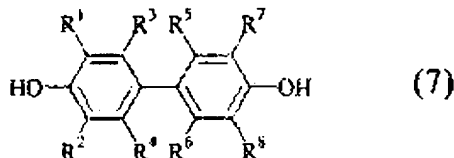
(5)

特開2003-261743

7

ず。好ましくは、 $-X-$ が $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ がメチル基であり、更に R^1, R^2 が水素原子であり、 $-(G-Y)-$ が構造式(4)、あるいは構造式(5)、あるいは構造式(4)と構造式(5)がランダムに配列した構造を有することが望ましい。

【0014】上述の構造式(6)で表される2官能OPEは、*



【0015】ここで、構造式(7)の2価のフェノールとは、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ は同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 R^1, R^2, R^3 は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基であり、 R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 が水素原子でないことが必須の2価のフェノールであり、2,3,3',5,5'-ペンタメチル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール、2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオールなどが好ましい。

【0016】次に、構造式(8)の1価のフェノールとは、 R^9, R^{10} は同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 R^9, R^{10} は同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。特に、2,6位に置換基を有するもの単独、またはこれと3位あるいは3,5位に置換基を有するものが併用されることが好ましい。さらに好ましくは、単独では2,6-ジメチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノールがよく、併用では2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールがよい。

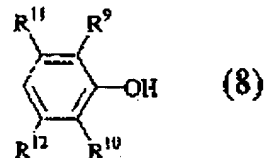
【0017】酸化の方法については直接酸素ガス、あるいは空気を使用する方法がある。また、電極酸化の方法もある。いずれの方法でも良く、特に限定されない。安全性および設備投資が安価であることから空気酸化が好ましい。

【0018】酸素ガス、あるいは空気を用いて酸化重合をする場合の触媒としては、 $CuCl, CuBr, Cu_2SO_4, CuCl_2, CuBr_2, CuSO_4, CuI$ 等の銅塩等の一種または二種以上が用いられ、上記触媒に加えて、モノ及びジメチルアミン、モノ及びジエチルアミン、モノ及びジプロピルアミン、モノ及びジ-n-ブチルアミン、モノ及びジ-sec-ブチルアミン、モノ及びジペンシルアミン、モノ及びジシクロヘキシルアミン、モノ及びジエタノールアミン、エチルメチルアミン、メチルプロピルアミン、ブチ

8

* 構造式(7)で表される2価のフェノールと、構造式(8)で定義される1価のフェノールの単独または混合物を、トルエン-アルコールあるいはケトン溶媒中で酸化重合することで効率的に製造することができる。

【化6】



ン、オクチルベンジルアミン、オクチルクロロベンジルアミン、メチル(フェニルエチル)アミン、ベンジルエチルアミン、N-n-ブチルジメチルアミン、N,N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン、ジ(クロロフェニルエチル)アミン、1-メチルアミノ-4-ペンテン、ピリジン、メチルピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピペリジン等を一種または二種以上のアミンが併用される。銅塩及びアミンであれば、特にこれらに限定されるものではない。

【0019】反応溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶剤等に加えて、アルコール系溶剤あるいはケトン系溶剤などと併用することができる。アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、メチルプロピレンジグリコール、ジエチレングリコールエチルエーテル、ブチルプロピレングリコール、プロピルプロピレングリコール等が挙げられ、ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、その他にはテトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0020】反応温度については、特に限定されないが、25~50℃が好ましい。酸化重合が発熱反応のため、50℃以上では温度制御が困難で分子重制御が困難となる。25℃以下では反応速度が極端に遅くなるために、効率的な製造ができなくなる。

【0021】上記の2官能OPE-2ONは、構造式(1)に示される。すなわち、 $-X-$ は構造式(2)で示され、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 R^1, R^2, R^3 は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $-(G-Y)-$ は構造式(3)で定義さ

(6)

特開2003-261743

9

炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 R^1 、 R^2 は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 Z は、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子を含むこともある。 a 、 b は、少なくともいずれか一方が0でない、0～300の整数を示す。 i は、それぞれ独立に0または1の整数を示す。

【0022】 Z 部には、炭素数1以上で酸素原子を含んでもよい有機基をおくことができる。例示すると、 $-(CH_2-)$ 、 $-(CH_2-CH_2-)$ 、 $-(CH_2-Ar-G-)$ などであるが、これらに限定されることはない。付加する方法は、構造式(7)で示される中間体に直接付加する方法や、誘導体合成時に炭素鎖の長いハロゲン化物を使用する方法があるが、これらに限定されることはない。

【0023】以下の説明は、便宜上、最も単純構造である構造式(6)で示される中間体からの誘導体について説明する。 Z 官能OPE-2ONを製造するための中間体には、上述の構造式(6)で示される Z 官能OPEのオリゴマーを用いるが、反応液から分離した粉末または反応液に溶解した形のどちらでも用いることができる。

【0024】本発明の Z 官能OPE-2ONの製造方法について例示する。中間体として上述の構造式(6)で示される Z 官能型で末端にフェノール性水酸基を有する化合物をクロシアン、プロモシアン等のハロゲン化シアンと、塩基の存在下、脱ハロゲン化水素反応させて合成することができる。

【0025】塩基としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジメチルアニリン、ピリジンなどの三級アミンおよび、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウムなどが代表的なものであり、これらに限定されるものではない。

【0026】反応溶媒としては、トルエン、キシレン、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ニトロメタン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランおよびジオキサンなどが代表的なものであり、これらに限定されるものではない。

【0027】反応温度は、クロシアンを用いる場合は -30°C と $+13^{\circ}\text{C}$ (沸点)の間で行うことが好ましい。また、プロモシアンを用いる場合は -30°C と $+65^{\circ}\text{C}$ の間で行うことが好ましい。

【0028】上述の如くして得られる Z 官能OPE-2ONの数平均分子量は700～3,000の範囲に制限される。上記数平均分子量が3,000を超えると樹脂組成物の溶融粘度が増大し、数平均分子量が700未満であると機械的強度や耐

10

良好である。その結果吸湿後、半田等高温に曝された際に、ふくれの発生を防ぐことができる。さらに、ポリフェニレンエーテル樹脂は低誘電特性を有する材料であるため、低誘電特性の積層板が提供できる。

【0029】本発明の積層板用樹脂組成物においては、 Z 官能OPE-2ONの含有量が、 Z 官能OPE-2ON、エポキシ樹脂、他のシアネート樹脂の合計量に対し1～50重量%の範囲であることが望ましい。より好ましくは、5～50重量%である。上記含有量が1重量%未満では十分な可塑性が得られず、含有量が60重量%を超えると溶融粘度が高くなり、多層成型時にボイドが生じ成形性が低下する。

【0030】本発明の積層板用樹脂組成物の構成材料であるシアネート樹脂としては、例えば、1,3-または1,4-ジシアネートベンゼン、1,3,5-トリシアネートベンゼン、1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-, 2,6-または2,7-ジシアネートナフタレン、1,3,6-トリシアネートナフタレン、4,4'-ジシアネートビフェニル、ビス(4-シアネートフェニル)メタン、2,2'-ビス(4-シアネートフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3,5-ジブromo-4-シアネートフェニル)プロパン、ビス(4-シアネートフェニル)エーテル、ビス(4-シアネートフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアネートフェニル)スルホン、トリス(4-シアネートフェニル)ホスファイト、トリス(4-シアネートフェニル)ホスフェート、4, 4'-ジシアネート-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルまたは4, 4'-ジシアネート-2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチルビフェニルおよびノボラックとハロゲン化シアンとの反応により得られるシアネート類である。

【0031】本発明の積層板用樹脂組成物の構成材料であるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ、ビスフェノールF型エポキシ、ビスフェノールZ型エポキシ、ビフェノール・エポキシ、テトラメチルビフェノール・エポキシ、ヘキサメチルビフェノール・エポキシ、キシレンノボラック・エポキシ、ビフェニルノボラック・エポキシ、ジシクロペンタジエンノボラック・エポキシ、フェノールノボラック・エポキシ、クレゾールノボラック・エポキシ、あるいはこれらの臭素化された難燃性エポキシ樹脂などが挙げられ、これらを単独または適宜2種類以上配合してなる組成物、または反応物などが挙げられる。また、特開2001-353194号で示される Z 官能型のポリフェニレンエーテルオリゴマーのエポキシ体も併用することができる。

【0032】本発明の積層板用樹脂組成物は、目的、用途に応じて種々の樹脂と組み合わせ使用することができる。具体的に例示すると、オキセタン樹脂類；(メタ)アクリル酸エステル類；ジアリルベンゼン、ジアリルテレフタレートなどのポリアリル化合物類；N-ビニ

(7)

特開2003-261743

11

12

リブタジエン等のゴム類；ポリエチレン、ポリスチレン、PPE等の熱可塑性樹脂類；ABS樹脂、ポリカーボネート等のエンブラ類等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0033】また、樹脂組成物には、公知の無機或いは有機の充填剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、カップリング剤、光増感剤、紫外線吸収剤、難燃剤などの各種添加剤を所望により添加することができる。

【0034】本発明の組成物は、それ自体を加熱することにより硬化させることも可能であるが、硬化速度を速くして作業性、経済性などを改善する目的で熱硬化触媒を添加することができる。熱硬化触媒は、組み合わせる樹脂用の熱硬化触媒として一般に公知のものが使用できる。

【0035】本発明の積層板用樹脂組成物を使用した銅張積層板は、低誘電性が要求されるプリント配線板に特に好適に用いられる。本発明の銅張積層板の製法は、一般的な製法で行うことができる。すなわち、熱硬化性樹脂組成物を有機溶媒に溶解した溶液である樹脂ワニスに基づ基に含浸させ、熱処理してプリプレグとした後に、プリプレグと銅箔とを積層、加熱成形して銅張積層板にする方法であるが、これに限定されるものではない。

【0036】使用される有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテル、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、N、N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、特に溶媒を限定することなく、広範囲の有機溶媒が使用可能である。またこれらは単独もしくは2種以上の溶剤を混合して使用することができる。

【0037】樹脂ワニスを含浸させる基材としては、ガラスクロス、ガラス不織布等の無機基材；ポリアミド不織布、液晶ポリエステル不織布等の有機基材等熱硬化性樹脂積層板に用いられるものはすべて使用することができる。本発明の低誘電特性を活かすには、Dガラスクロス、NEガラスクロスなど誘電特性に優れた基材と併用することにより一層効果的となる。

【0038】プリプレグの熱処理は、使用した溶媒、樹脂組成、添加触媒、その他の添加剤の種類や使用量に応じて適宜選択されるが、通常100～250℃の温度で3～30分の条件で行われる。プリプレグと銅箔との積層、加熱方法としては、プリプレグの種類および銅箔の形態により異なるが、一般的には、温度を170～230℃、圧力が10～30kg/cm²で40～120分の時間で真空熱プレス成形することが好ましい。

【0039】

【実施例】以下に、実施例および比較例を用いて本発明

す。

【0040】2官能OPE-2CNの製法

(2官能OPEの製法)攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl 1.3g(0.013 mol)、ジ-n-ブチルアミン79.5g(0.62 mol)、メチルエチルケトン 600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ600gのメチルエチルケトンに溶解させた2価のフェノール2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール41.8g(0.16mol)と2,6-ジメチルフェノール75.6g(0.62mol)の混合溶液(構造式(8)で示される2価のフェノールと構造式(9)で示される1価のフェノールのモル比率1:4)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後30分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、111.4gを得た。このものの数平均分子量は1110、重平均分子量1450、水酸基当量が580であった。

【0041】(2官能OPE-2CNの製法)攪拌装置、温度計、滴下漏斗のついた反応器を-10℃まで冷却し、クロロシアン(0.129mol)の塩化メチレン溶液を200ml仕込んだ。その後、あらかじめメチルエチルケトン250gに上記で得られた2官能OPEを50.0g(水酸基0.085mol)とトリエチルアミン13.1g(0.129mol)を溶解した溶液を滴下漏斗から、反応液の温度が10℃以下になるように60分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間攪拌を行った。その後、0.1Nの塩酸水溶液で3回洗浄とイオン交換水での水洗さらにはろ過を行い、生成塩と不純物を除去した。得られた溶液から塩化メチレンおよびメチルエチルケトンを除き、さらに減圧乾燥を行い、シアネート体50.1gを得た。得られたものは、IRの分析によりフェノール性水酸基の吸収ピーク(3600cm⁻¹)が消滅し、シアネート基由来の吸収ピーク(2250cm⁻¹)が発現していることから、100%の官能基変換を確認した。

【0042】実施例1

上記の2官能OPE-2CN 30部、ビスフェノールA型シアネートプレポリマー 30部、テトラプロモビスフェノールAエポキシ(大日本インキ化学(株)製、商品名:EPIC LN-153) 20部、ビスフェノールAエポキシ(ダウケミカル日本(株)製、商品名:DER-331L) 20部、アセチルアセトン鉄 0.04部をメチルエチルケトンに溶解し、樹脂含量50%のワニスを調製した。このワニスをガラスクロス(NEガラス品:商品名WEX983 日東紡製)に含浸させ、熱風乾燥器にて処理してB-stageのブ

(8)

特開2003-261743

13

14

を得た。得られた銅張積層板の物性を表-2に示した。

*メチルエチルケトンに溶解しないために溶媒としてトルエンを用いた。

【0043】比較例1、2

【0044】

表-1中の配合割合で熱硬化性樹脂を混合して、その他は実施例1と同様にして銅張積層板を得た。比較例1は*

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
2官能 OPE-2CN	30	—	—
汎用 PEE ポリマー	—	30	—
ビスフェノール A 型シアネートポリマー	30	30	30
4,4'-ジ(ヒドロキシフェニル)メタン	—	—	—
テトラロキシビスフェノール A エポキシ	20	20	20
ビスフェノール A エポキシ	20	20	10
フェノールノボラック型エポキシ	—	—	40
アセチルアセトン鉄	0.04	0.04	0.04

汎用 PEE ポリマー：三菱ガス化学（株）、数平均分子量：24,000

*ビスフェノール A エポキシ：DER-331L ダウケミカル日本（株）

ビスフェノール A 型シアネートポリマー：2,2'-ビス(4-シアトフェニル)プロパノールのポリマーテトラロキシビスフェノール A エポキシ：EPICLON-153 大日本インキ化学（株）

フェノールノボラック型エポキシ：EPPN-201 日本化薬（株）

【0045】

【表2】

	実施例1	比較例1	比較例2
ガラス転移温度 (DMA 法)	210℃	202℃	190℃
比誘電率 (1GHz)	3.5	3.5	4.0
誘電正接 (1GHz)	0.0048	0.0046	0.014
銅箔剥離強度 (kN/m)	1.2	1.2	0.9
成形性	○	×	○
吸湿後のはんだ耐熱性 (ふくれ回数/試験数)	1 時間処理 0/3 2 時間処理 0/3 3 時間処理 0/3	2/3 3/3 3/3	0/3 0/3 1/3
曲げ強度 (MPa)	485	368	498
曲げ弾性率 (MPa)	17800	17200	19200
曲げたわみ率 (%)	2.9	2.4	2.8

【0046】実施例、比較例における測定値は、以下の装置および方法を用いて測定したものである。

・ガラス転移温度 (T_g)

動的粘弾性測定で損失正接 (tan δ) ピークより求めた。

・比誘電率および誘電正接

空洞共振器法により測定した。

・銅箔剥離強度

JIS規格C6481に基づき、幅10mmの銅箔の90度方向の引き剥がし強さを測定した。

・成形性

70μm厚の銅箔の内層パターンをボイドなく埋め込めるかどうかで判定した。・吸湿後のはんだ耐熱性
銅箔を全面除去したサンプルを、121℃、0.2MPaのFCT条

件で1~3時間の吸湿処理を行い、260℃のはんだ浴に30秒浸漬し層間剥離（ふくれ）が発生するかを目視で観察した。

・機械特性

ヘットスピード：1.0mm/min、支点間距離：20mm、常温で測定

【0047】

【発明の効果】以上のように、本発明のポリフェニレンエーテルオリゴマーのシアネート体を含む樹脂組成物は高耐熱、低誘電特性を有し、さらに成形性、可撓性に優れたバランスの取れた樹脂組成物である。この樹脂を用いた積層板や多層プリント板は多層成形時の成形が良好で、信頼性も高く、さらに高周波信号の高速処理や低損失の回路設計が可能となる。

(9)

特開2003-261743

フロントページの続き

(72)発明者 平松 聖生
 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
 斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 宮本 真
 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
 斯化学株式会社東京研究所内

Fターム(参考) 4F072 AA07 AB05 AB06 AB09 AD07
 AD28 AD42 AE02 AG03 AG17
 AG19 AH02 AH31 AJ04 AJ15
 AK14 AL12 AL13

4F100 AB17B AB33B AK41A AK53A
 AK54A AK54K AL05A BA02
 BA07 GB43 JA07A JG05
 YY00A

4J002 CD002 CD052 CD062 CD072
 CE001 GQ00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.